IAP16 Rec'd PCT/PTO 20 SEP 2006 10/593500

WO 2005/092563

2

PCT/EP2005/002609

Aufgabe der Erfindung ist es nichtkorrosive Hilfsstoffe, die als Flußmittel oder zur Veredelung von Legierungen einsetzbar sind, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser neuartigen nichtkorrosiven Hilfsstoffe auf Basis von Alkalifluoraluminaten bereitzustellen. Die neuartigen Hilfsstoffe sollen beispielsweise eine Verbesserung des Lotflusses sowie eine Vergütung der Oberfläche bewirken.

Die erfindungsgemäßen nichtkorrosiven Hilfsstoffe sind gekennzeichnet durch einen Gehalt an mitgefällten oder beigemischten Metallaten.

Die Herstellung dieser Hilfsstoffe auf Basis von Alkalimetallfluoraluminaten erfolgt durch an sich bekannte Herstellverfahren, indem die Reaktionspartner Fluorwasserstoff, Aluminiumhydroxid (Tonerde-Hydrat) und Alkaliverbindung, vorzugsweise Alkalihydroxid sowie mindestens eine Metallverbindung, vorzugsweise in Form ihrer Salze, z.B. Halogenide, Nitrate, Karbonate, Sulfate, Phosphate, Borate oder Hexafluorsilikate und/oder ihrer Oxide miteinander in Kontakt gebracht werden.

Die erfindungsgemäßen Hilfsstoffe werden vorzugsweise als Flußmittel zum Löten von Bauteilen aus Aluminium und/oder Aluminiumlegierungen verwendet, wobei auf Grund ihrer Zusammensetzung gleichzeitig eine Funktionalisierung der Oberflächen der zu verlötenden Bauteile erfolgt. Die erfindungsgemäßen Hilfsstoffe sind außerdem geeignet als Zusatz bei der Aluminiumherstellung oder als Zusatz zum Einbringen von Metallen in Aluminium zum Zwecke der Legierungsveredelung.

Üblicherweise erfolgt die Herstellung der Basisverbindung Alkalifluoraluminat, indem in einem ersten Verfahrensschritt Tonerde-Hydrat mit Flußsäure zu Fluoraluminiumsäure umgesetzt wird. Diese Fluoraluminiumsäure reagiert in einer Fällstufe mit einer wässrigen Alkaliverbindung woraufhin die gewünschten Alkalisalzen der komplexen Fluoride des Aluminiums ausgefällt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Hilfsstoffe auf Basis von Alkalifluoraluminaten erfolgt dadurch, daß man Tonerde-Hydrat (Aluminiumoxid-Trihydrat) mit Fluorwasserstoff in Gegenwart von Alkaliverbindung zur Reaktion bringt, wobei in einer Ausführungsform erfindungsgemäß Metallverbindungen der 2. bis 5. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Verbindungen von Strontium, Indium, Zinn, Antimon oder Wismuth, vorzugsweise in Form ihrer Salze, insbesondere ihrer Halogenide, Nitrate, Karbonate oder ihrer Oxide dem Reaktionsgemisch zugesetzt werden. In einer anderen Ausführungsform werden erfindungsgemäß Metallverbindungen der Nebengruppenele-

mente mit den Ordnungszahlen 21 bis einschließlich 30, der Ordnungszahlen 39 bis einschließlich 47 und/oder der Ordnungszahlen 57 bis einschließlich 79, vorzugsweise in Form ihrer Salze, insbesondere ihrer Halogenide, Nitrate, Karbonate und/oder Oxide dem Reaktionsgemisch zugesetzt. Geeignete Verbindungen der Nebengruppenelemente sind beispielsweise Verbindungen von Zirkonium, Niob, Cer, Yttrium oder Lanthan.

Die Metallverbindungen können sowohl als Einzelverbindung als auch in Kombination untereinander z.B. in Form von Mischungen in das Reaktionssystem eingetragen werden. Die Verwendung von komplexen Metallverbindungen, wie z.B. K_2ZrF_6 , K_2TiF_6 und/oder Abmischungen dieser untereinander ist ebenfalls möglich.

Ganz allgemein kann man sagen, daß alle Metallverbindungen der Haupt- und Nebengruppenelemente, welche elektrochemisch edler sind als das zu verlötende Bauteil aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen, geeignet sind, eine Funktionalisierung der Bauteiloberfläche zu erreichen. Die Funktionalisierung der Oberfläche entsteht dadurch, daß aufgrund der elektrochemischen Spannungsreihe das im Flußmittel enthaltene Metallion während des Aufschmelzvorganges mit der durch das Flußmittel aktivierten unedleren Oberfläche des Bauteils reagiert und zum Metall reduziert wird. Diese Redox-Reaktion ist bei Verwendung von Metallverbindungen der 2.Hauptgruppe wahrscheinlich nicht als vorrangig anzusehen, da hier andere Effekte, z.B. Erniedrigung der Oberflächenenergie den Vorrang haben.

Es ist ebenfalls denkbar, daß während des Schmelzvorganges, das ionisch gebundene Metall reduziert und dabei "einlegiert" wird.

Unter Funktionalisierung im Sinne der Erfindung ist z.B.zu verstehen:

- Veränderung der Oberflächeneigenschaften
- Verbesserung der Oberflächengüte
- Verbesserung des Lotflusses
- Hemmung des Wachstums von Mikroorganismen

Der Zeitpunkt der Zugabe der genannten Haupt- und/oder Nebengruppenverbindungen kann variiert werden. Die Zugabe kann zum Fluorwasserstoff, das ist vorteilhaft bei Verwendung von schwerlöslichen Metallverbindungen, oder nach Bildung der Fluoraluminiumsäure, der Eintrag erfolgt hier in das Gemisch aus Tonerde-Hydrat und Fluor-

wasserstoff, erfolgen. Die Zugabe der Metallverbindung in das Reaktionsgemisch aus Fluorwasserstoff, Tonerde-Hydrat und Alkaliverbindung ist ebenfalls möglich.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Metallverbindungen nach Bildung der Fluoraluminiumsäure und vor der Zugabe der Alkaliverbindung in das Reaktionsgemisch eingetragen.

Als Alkaliverbindung werden Alkalisalze oder Alkalihydroxide, als Einzelsubstanz oder als Alkalisalz- oder Alkalihydroxidmischung in Form ihrer Lösungen oder als Feststoffe verwendet, wobei Alkali für Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium oder Caesium, vorzugsweise für Kalium, steht.

Zweckmäßigerweise geht man so vor, daß man eine wässrige Fluorwasserstoff-Lösung vorlegt, Tonerde-Hydrat (Aluminiumoxid-Trihydrat) und Haupt-und/oder Nebengruppenmetallverbindung zugibt und danach Alkalihydroxid, vorzugsweise Kaliumhydroxid, hinzufügt. Das ausgefällte kristalline Produkt wird abgetrennt und getrocknet.

Der Begriff "Alkalifluoraluminat" bezieht sich insbesondere auf Alkalitetrafluoroaluminat, Alkalipentafluoroaluminat und Alkalihexafluoroaluminat, sowie deren Hydrate. Alkali steht für Lithium, Natrium, Kalium, Caesium oder Rubidium, vorzugsweise für Kalium. Durch Kombination der Alkalimetalle können die Eigenschaften der Alkalifluoraluminate als Flußmittel verändert werden. So kann z.B. durch Einbau von Caesium in eine Kaliumaluminiumfluorid-Matrix die Magnesiumtoleranz des Flußmittels erhöht werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden in die Reaktionsmischung als Metallverbindung z.B. Zirkoniumoxid, Nioboxid, Lanthanoxid, Yttriumoxid oder Ceroxid eingebracht. Diese Oxide werden dem Reaktionsgemisch, vorzugsweise vor Zugabe der Kalilauge zugemischt.

In einer anderen Ausführungsform wird die Metallverbindung mit dem vorgelegten Fluorwasserstoff in Kontakt gebracht, also vor Zugabe der Tonerde in das Reaktionsgemisch eingetragen.

Die Metallverbindungen werden in Mengen bis zu 30 Gew.%, vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.%, bezogen auf Alkalifluoroaluminat eingesetzt.

Die Zugabemenge der Metallverbindung richtet sich nach dem Grad der gewünschten Funktionalisierung der Oberflächen in Abhängigkeit vom Anwendungszweck.

Es ist möglich, die Zugabemenge der Metallverbindungen so zu wählen, daß das Aluminium im Flußmittel vollständig substituiert werden kann.

In Abhängigkeit vom Zeitpunkt der Zugabe der Metallverbindungen z.B. der Metalloxide zu den Reaktionspartnern werden die Metalle in Form ihrer Metallate chemisch gebunden oder sind in Form von Beimischungen enthalten.

Es wurde gefunden, daß der Einbau der Metallionen in das Kaliumaluminiumfluorid-Kristallgitter erfolgt, wenn die Metallverbindungen vor der Zugabe der Alkaliverbindung, vorzugsweise Alkalihydroxid, insbesondere Kalilauge in das Reaktionssystem eingebracht werden.

Die Zugabe der Metallverbindungen als letzter Reaktionspartner läßt mehr physikalische Mischungen der Kaliumfluoraluminate unter teilweiser Bildung von Metalloxifluoriden entstehen, welche jedoch nicht so effektiv wirksam sind, weil diese auf Grund ihrer Inhomogenität, Hygroskopie, bzw. unterschiedlicher Löslichkeit zu inhomogenen Oberflächenfunktionalisierungen führen können.

Eine mechanische Mischung der Metallverbindungen mit den Alkalialuminiumfluoriden bzw. Alkalifluoraluminaten ist ebenfalls möglich, man erhält jedoch sehr inhomogene elementspezifisch hygroskopische Mischungen mit indifferenten Löslichkeiten.

Durch Variation des Anteils der Metallverbindungen z.B. des Oxidanteils und Kombinationen der verschiedenen Metallverbindungen können die anwendungstechnischen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Hilfsstoffes variiert und gesteuert werden, so daß ein spezifisches Eigenschaftsprofil eingestellt werden kann.

Es wurde gefunden, daß bei Verwendung der erfindungsgemäßen Hilfsstoffe als Flußmittel, das Flußmittel neben seiner bekannten Wirkung, nämlich die Reinigung der Oberfläche durch Entfernen der Oxidschicht, in der Lage ist die Flußmittelaktivität, z.B. durch Beeinflussung der Viskosität und Beeinflussung der Oberflächenspannung des Lotmetalls, positiv zu verändern. Beispielsweise kann die Glätte der Oberfläche verbessert werden.

Dieser Effekt ist wahrscheinlich damit zu erklären, daß die in das Alkalifluoraluminat eingebauten Metallate während des Lötprozesses mit der gereinigten bzw. aktivierten Oberfläche der zu verlötenden Aluminiumbauteile eine elektochemische Reaktion eingehen, so daß eine Oberflächenveränderung (Funktionalisierung) bewirkt wird. Diese funktionalisierte Oberfläche kann wiederum zu einer Verbesserung des Lotflusses (erhöhte Lotaktivität), eine verringerte Rauhigkeit des erstarrten Flußmittels nach dem Lötprozeß oder auch eine Vergütung der Oberfläche bewirken, die ein nachträgliches "Conversion Coating" unnötig machen.

Das Flußmittel kann in an sich bekannter Weise auf die zu verbindenden Bauteile aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen aufgebracht werden, z.B. durch Sprühen, Streichen oderTauchen, in Form von wässrigen bzw. organischen Suspensionen.

Das Flußmittel kann ebenfalls mittels moderner Technologien, wie Plasma- oder Hochgeschwindigkeitssprühbeschichtung auf die zu verlötenden Bauteile aufgebracht werden.

Die Trockenapplikation mittels elektrostatischer Sprühtechnologie ist ebenfalls möglich.

Das Flußmittel kann auch in Form von wässrigen bzw. organischen Suspensionen, als Lack oder als Paste auf die zu verbindenden Bauteile appliziert werden.

Wässrige oder organische Aufschlämmungen enthalten zweckmäßigerweise 10 bis 75 Gew.-% des Flußmittels. Als organische Flüssigkeiten können die üblicherweise als organische Lösungsmittel verwendeten Substanzen wie Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, Propanol oder Isopropanol sowie Polyole eingesetzt werden. Andere geeignete organische Flüssigkeiten sind beispielsweise Pyrrolidone oder Ether, z.B. Diethylenglycolmonobutylether, oder Ketone wie Aceton, oder Ester von Alkoholen, Diolen oder Polyolen.

Bei der Anwendung als Paste werden dem Flußmittel Bindemittel z.B. Ethylcellulose zugesetzt.

Mittels Filmbildnern, gewöhnlich Polymere, die in organischen Lösemitteln, z.B. Aceton löslich sind, können gegebenenfalls gleichzeitig mit dem Flußmittel Lotmetall oder Lotmetallvorstufen auf das Werkstück aufgebracht werden. Geeignete Polymere sind z.B.

Acrylate, Polyvinyle, Polyamine, Polyene, Polyisoprene oder ähnliche Verbindungen mit entsprechend funktionalisierten organischen Resten. Diese als Filmbildner bezeichneten organischen Verbindungen verdampfen grösstenteils während des Lötprozesses.

Als Lotmetall können z. B. Zink, Silicium, Kupfer, Aluminiumzink-, Aluminiumsilizium-Legierungen oder deren Kombinationen oder Lotmetallvorstufen wie z.B. Metallhexafluorosilikat im Flußmittel enthalten sein oder verwendet werden,

Die Löttemperatur ist abhängig vom verwendeten Lot oder dem lotbildenden Metall. Vorzugsweise wird oberhalb des Schmelzpunktes des Lotes bzw. der Umwandlungsphasen des Flußmittels oder seiner Abmischungen gelötet.

Unterhalb einer Lotmetall-Liquidustemperatur von 450 °C spricht man definitionsgemäß vom "Weichlöten", darüber hinaus vom "Hartlöten". Es gibt niedrigschmelzende Lote, wie z.B. Zink-Aluminium-Lote, die bereits ab 390 °C schmelzen oder reines Zink-Lot, das bereits ab 420 °C zum Verlöten verwendet werden kann. Bevorzugt lötet man bei 390 bis 620 °C, dabei herrscht Umgebungsdruck.

Flammlöten oder Ofenlöten , insbesondere unter inerter Atmosphäre (z.B.Stickstoff) sind geeignete Verfahrensprozesse.

Das erfindungsgemäße Hilfsmittel eignet sich als Flußmittel zum Löten von Bauteilen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen sowohl in Gegenwart von Lot als auch ohne Lotzusatz, wenn die entsprechende Lotmetallvorstufe zugegeben wird.

Der erfindungsgemäße Hilfsstoff kann auch zum Einlegieren der entsprechenden Metalle in Aluminiumschmelzen oder Aluminiumlegierungen verwendet werden. Hierbei wird während des Schmelzens bzw. der Verflüssigung des Aluminiums aufgrund des Redoxpotentials des Metallates dieses zum Metall reduziert und somit als Legierungsbildner dem Aluminium zur Verfügung gestellt.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie in ihrem Umfang einzuschränken.

8

<u>Beispiel 1:</u> Herstellung eines funktionellen Flussmittels, hier: NOCOLOK®-Lanthan

Rohstoff	Molmasse (g/mol)	Masse/g	Mol
Tonerde	78,003	39	0,5
кон	56,105	72,02 (44.1%)	0,57
HF	20,006	89,5 (50,1%)	2,24
Lanthanoxid	325,81	0,85	0,0026
Wasser		225	

Durchführung:

Fluorwasserstoffsäure wurde in einem geeigneten, von aussen thermostatierbarem Behälter, versehen mit Rührer und Tropftrichter und entsprechender Absicherung gegen Abdampfverlust von Fluorwasserstoff, vorgelegt, und mit 100g Wasser verdünnt.

Zu dieser Säurelösung wurde über den Tropftrichter die entsprechende Menge AI(OH)₃ und zusätzliches Wasser, zum Kontrollieren der Exothermie, unter Rühren zudosiert.

Danach erfolgte die portionsweise Zugabe von Lanthanoxid, gefolgt von der Addition der Kalilauge.

Diese Reaktionslösung wurde noch 30 Minuten nachgerührt und anschliessend filtriert. Der Filterrückstand ergab nach dem Trocknen bei 200 °C ein weisses Pulver mit einer Auswaage von 71 Gramm mit 0.73 % Lanthan.

Auswertung:

Zur analytischen Charakterisierung der neuartigen Flußmittel wurden die differenziale Thermoanalyse (DTA), das Röntgenbeugungsspektrum (XRD) und auch eine Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) Oberflächenanalyse herangezogen. Die Werte wurden mit den Werten der bekannten NOCOLOK® Flussmittel verglichen.

Bemerkungen zum XRD:

Die XRD-Auswertung zeigte primär das Vorhandensein der Kaliumaluminiumphasen, KAIF₄ und der sogenannten Phase 1, die ebenfalls vom NOCOLOK® her bekannt sind.

Bemerkungen zum DTA:

Das DAT für NOCOLOK-Lanthan zeigte eine für NOCOLOK® bekannte Endothermie (Schmelzbereich) und einen charakteristischen Kurvenverlauf, der Rückschlüsse auf analoges Aufschmelzverhalten und Lötfähigkeit zulässt.

Beispiel 2: Herstellung eines funktionellen Flussmittels, hier: NOCOLOK®-Zirkonium

Chemikalien

HF VE 50,1%	89,45 g	
VE- Verdünnung (Verdünnung HF)	135,4 ml	
Al(OH) ₃ Tonerdehydrat	39,0 g	
K₂ZrF ₆	5,86 g	
KOH 44,6%	73,6 g	
VE-Wasser (Verdünnung KOH)	52,56 ml	
VE-Wasser (Kühlwasser)	50 ml	

Durchführung

In einem geeigneten Gefäß wurde Fluorwasserstoffsäure eingewogen und mit 135,4 ml VE-Wasser verdünnt. In die verdünnte HF-Lösung wurden nun unter Rühren bei ca. 170 U/min 39g Al(OH) $_3$ vorsichtig unter Temperaturkontrolle zudosiert. Anschliessend wurde die KOH- Lösung über einen Tropftrichter zudosiert. Nach einer Reaktionszeit von etwa 30 min wurde das K_2ZrF_6 portionsweise hinzugefügt und noch 30 Minuten nachgerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert.

Der Filterrückstand ergab nach dem Trocknen bei 180 °C ein weisses Pulver mit einer Auswaage von 77 Gramm mit 0.42 % Zirkonium.

WO 2005/092563 PCT/EP2005/002609

Bemerkungen zum XRD:

Diese XRD-Auswertung zeigte ebenfalls wie bei der Lathan-Verbindung von Beispiel 1 primär das Vorhandensein der Kaliumaluminiumphasen, KAIF₄ und der sogenannten Phase 1, die als NOCOLOK®-Phase bekannt sind.

Bemerkungen zum DTA:

Das DAT für NOCOLOK-Zirkonium zeigte ebenfalls eine für NOCOLOK® bekannte Endothermie (Schmelzbereich).

<u>Beispiel 3:</u> Herstellung eines funktionellen Flussmittels, hier: NOCOLOK®-Wismuth

Chemikalien

89,3g HF 50,2%
100g VE-Wasser
39,0g Al(OH)₃ W.W.
71,5g KOH 44,7
0,85g Bi₂O₃
80g Kühlwasser
48g Verdünnungswasser (vor KOH)

Durchführung

89,3g HF wurden in einem geeigneten Gefäß eingewogen und mit 100 g VE-Wasser verdünnt. Unter Rühren wurden 0,85 g Bi₂O₃ zugegeben, gefolgt von 39,0 g Al(OH)₃ begleitet von 80 g Kühlwasser.

Anschließend wurde mit KOH die Fällung zum NOCOLOK®-Bi durchgeführt. Nach einer Nachreaktionszeit von 30 Minuten wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Nach dem Trocknen bei 200 °C erhielt man 75,1 Gramm eines weissen Pulvers mit einem Wismuth-Gehalt von 0,75 %.

Bemerkungen zum XRD:

Diese XRD-Auswertung zeigte ebenfalls primär das Vorhandensein der Kaliumaluminiumphasen, KAIF₄ und der sogenannten Phase 1, die als NOCOLOK®-Phase bekannt sind.

Bemerkungen zum DTA:

Das DAT für NOCOLOK®-Wismuth zeigte ebenfalls eine für NOCOLOK® bekannte Endothermie (Schmelzbereich).

Verwendung der Flußmittel

Für die unten dargestellten Ergebnisse wurden 99,9 % Aluminium-Plättchen (Type 3003) der Dimension 25 x 25 mm bei 1 mm Stärke mit den entsprechenden neuartigen NOCO-LOK-Metallaten beschichtet (5 bzw. 10 g/m²) und in einem Laborofen verlötet nach dem bekannten NOCOLOK® CAB- Prozess.

REM-Oberflächenanalyse:

Vergleichende Oberflächenanalysen, die nach dem Löten durchgeführt wurden, zeigten, dass bei Verwendung von NOCOLOK®-Lanthan oder auch NOCOLOK®-Zirkonium weniger Rauhigkeit und Kristallit-Bildung auftraten, als bei mit standardisiertem NOCOLOK® gelöteten Teilen.

Es wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Hilfsstoffe bei ihrer Verwendung als Flußmittel (NOCOLOK®-Metallate) eine glattere Oberfläche erzeugen und somit einen verminderten Mikroorganismenbefall bei z.B. gelöteten Kondensatoren bewirken. Die Bildung von Neststrukturen (Ansammlung von Mikroorganismen) wird durch die glatte Oberfläche unterdrückt oder sogar verhindert. Das Wachstum der Mikroorganismen wird zusätzlich durch die intrinsisch cytokinetische Wirkung der Übergangsmetallionen gehemmt bzw. unterdrückt. In Summe kann hierdurch eine verbesserte Hygiene im Air-Conditioning-Betrieb erreicht werden.

Vergleichender Ausbreittest (Activity Test):

Bei diesem Test wurde eine definierte Menge (5 g/m²) der zu untersuchenden Verbindung auf ein Aluminium Blech (Typ 3003) definierter Bemassung (25 x 25 mm) gegeben und im Laborofen unter definierten und konstanten Heizbedingungen (NOCOLOK® "Controlled Atmosphare Brazing" [CAB] Konditionen) aufgeschmolzen. Die sich nach dem Lötzyklus ergebende Ausbreitfläche der wiedererstarrten Flußmittelschmelze wurde verglichen und gemessen.

Im Vergleich zu standardisiertem NOCOLOK® zeigten die erfindungsgemäßen Flußmittel (NOCOLOK®-Metallate) eindeutig eine quantitativ grössere Ausbreitungsfläche, was mit einer verbesserten Flußmittelaktivität (geringere Oberflächenspannung) interpretiert werden kann.

Für die praktische Anwendung bedeutet diese Vergrößerung der Ausbreitungsfläche, daß geringere Mengen des erfindungsgemäßen Flußmittels benötigt werden, wobei zusätzlich eine Funktionalisierung der zu verlötenden Oberfläche erzielt wird, die beispielsweise in Form einer Metallisierung der Oberfläche erfolgen kann.

Patentansprüche

- 1. Nichtkorrosive Hilfsstoffe zum Aluminiumlöten und/oder zur Veredlung von Aluminiumlegierungen auf Basis von Alkalifluoraluminaten, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mitgefällten Metallaten.
- 2. Nichtkorrosive Hilfsstoffe nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an beigemischten Metallaten.
- 3. Nichtkorrosive Hilfsstoffe nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallate Verbindungen der Elemente der 2. bis 5. Hauptgruppe des PSE, insbesondere solche von Strontium, Indium, Zinn, Antimon und/ oder Wismuth enthalten sind.
- 4. Nichtkorrosive Hilfsstoffe nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallate Verbindungen der Nebengruppenelemente mit den Ordnungszahlen 21 bis 30, 39 bis 47 und/oder 57 bis 79, insbesondere von Zirkonium, Niob, Cer, Lanthan und/oder Yttrium enthalten sind.
- 5. Verfahren zur Herstellung von nichtkorrosiven Hilfsstoffen zum Aluminiumlöten und zur Veredelung von Aluminiumlegierungen auf Basis von Alkalifluoraluminaten, dadurch gekennzeichnet, daß Metallverbindungen aus der Gruppe der Verbindungen der Elemente der 2. bis 5. Hauptgruppe des PSE und /oder Verbindungen der Nebengruppenelemente mit den Ordnungszahlen 21 bis 30, 39 bis 47 und/oder 57 bis 79 mit mindestens einem der Reaktionspartner Tonerde-Hydrat, Fluorwasserstoff und/oder Alkaliverbindung in Kontakt gebracht werden.
- 6. Verfahren zur Herstellung von Hilfsstoffen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallverbindungen in Form ihrer Salze, vorzugsweise ihrer Halogenide, Nitrate, Karbonate, Sulfate, Borate, Phosphate oder Hexafluorsilikate oder ihrer Oxide, sowohl als Einzelverbindungen, als Mischungen oder in Form von komplexen Metallverbindungen verwendet werden.
- 7. Verfahren zur Herstellung von Hilfsstoffen nach Anspruch 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß Strontium-, Indium-, Zinn-, Antimon- und /oder Wismuth-Verbindungen in Form ihrer Halogenide, Nitrate, Karbonate und/oder Oxide verwendet werden.

- 8. Verfahren zur Herstellung von Hilfsstoffen nach Anspruch 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß Zirkonium-, Niob-, Cer-, Lanthan- und/oder Yttrium-Verbindungen in Form ihrer Halogenide, Nitrate, Karbonate und/oder Oxide verwendet werden.
- 9. Verfahren zur Herstellung von Hilfsstoffen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkaliverbindung Lithium-, Natrium-, Kalium-, Rubidium- und/oder Caesium-Verbindungen oder deren Mischungen verwendet werden.
- 10. Verfahren zur Herstellung von Hilfsstoffen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkaliverbindung Alkalihydroxid, insbesondere Kaliumhydroxid verwendet wird.
- 11. Verfahren zur Herstellung von Hilfsstoffen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallverbindungen in Mengen bis zu 30 Gew.%, vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.%, bezogen auf Alkalifluoraluminat, eingesetzt werden.
- 12. Verfahren zur Herstellung von Hilfsstoffen nach Anspruch 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallverbindung in das Reaktionsgemisch aus Tonerde-Hydrat und Fluorwasserstoff eingetragen wird.
- 13. Verfahren zur Herstellung von Hilfsstoffen nach Anspruch 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallverbindung in das Reaktionsgemisch aus Tonerde-Hydrat, Fluorwasserstoff und Alkalihydroxid eingetragen wird.
- 14. Verfahren zur Herstellung von Hilfsstoffen nach Anspruch 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallverbindung mit dem Fluorwasserstoff zur Reaktion gebracht wird und danach Tonerde-Hydrat und Alkalihydroxid zugeführt werden.
- 15. Verfahren zur Herstellung von Hilfsstoffen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine mechanische Mischung der Metallverbindungen mit Alkalifluoraluminat erfolgt.
- 16. Verwendung der Hilfsstoffe gemäß Anspruch 1 bis 4 als Flußmittel zum Löten von Bauteilen aus Aluminium und/oder Aluminiumlegierungen oder als Zusatz bei der Aluminiumherstellung oder als Zusatz zur Veredlung der Aluminiumlegierungen.

- 17. Verwendung der Hilfsstoffe nach Anspruch 16 als Flußmittel zum Löten von Bauteilen aus Aluminium und/oder Aluminiumlegierungen, wobei diese als wässrige oder organische Suspension, als Lack, Paste oder als Trockensubstanz appliziert werden.
- 18. Verwendung der Hilfsstoffe nach Anspruch 16 als Zusatz zur Legierungsveredelung, wobei die Hilfsstoffe als Trockensubstanz eingesetzt werden.
- 19. Verwendung der Hilfsstoffe nach Anspruch 17 zur Funktionalisierung der Oberflächen der zu verlötenden Bauteile.